

**BEST AVAILABLE COPY**  
**PATENT ABSTRACTS OF JAPAN**

(11)Publication number : 02-233769

(43)Date of publication of application : 17.09.1990

(51)Int.Cl.

C09B 67/50

G03G 5/06

(21)Application number : 01-053896

(71)Applicant : DAINIPPON INK & CHEM INC

(22)Date of filing : 08.03.1989

(72)Inventor : TANAKA MASAO  
KATSUBE HIROSHI

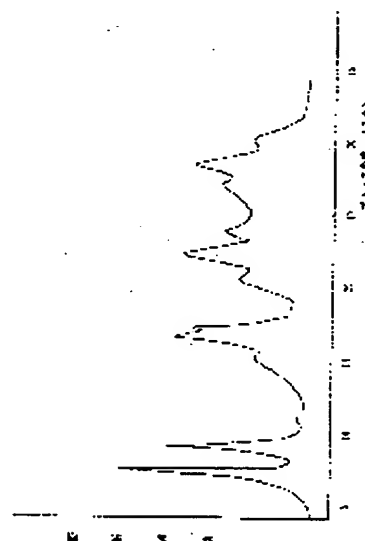
**(54) NON-METALLIC PHTHALOCYANINE, ITS PRODUCTION AND ELECTROPHOTOGRAPHIC SENSITIZER**

**(57)Abstract:**

**NEW MATERIAL:**Non-metallic phthalocyanine giving an X-ray diffraction pattern having main diffraction peaks at 7.4, 9.0, 16.5, 17.2, 22.1, 23.8, 27.0 and 28.4° in terms of Bragg angle of CuK $\alpha$  X-ray (tolerance:  $\pm 0.2^\circ$ ) and having essentially only two diffraction peaks within the Bragg angle range of 21-25° (tolerance:  $\pm 0.2^\circ$ ).

**USE:** An electrophotographic sensitizer having high sensitivity to near infrared light such as light of a semiconductor laser.

**PREPARATION:** An  $\alpha$ -type non-metallic phthalocyanine is ground in dry state at 20-80° C using ball mill, vibrating mill, etc.



**LEGAL STATUS**

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

文献 3

(3)

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

平2-233769

⑬ Int. Cl.<sup>8</sup>C 09 B 67/50  
G 03 G 5/06

識別記号

3 7 1

庁内整理番号

Z

7433-4H  
6906-2H

⑭ 公開 平成2年(1990)9月17日

審査請求 未請求 請求項の数 3 (全10頁)

⑮ 発明の名称 無金属フタロシアニン、その製造方法及び電子写真用感光体

⑯ 特 願 平1-53896

⑰ 出 願 平1(1989)3月8日

⑱ 発 明 者 田 中 正 夫 千葉県佐原市佐原イ3556-16

⑲ 発 明 者 勝 部 浩 史 茨城県鹿島郡波崎町柳川2710

⑳ 出 願 人 大日本インキ化学工業 東京都板橋区坂下3丁目35番58号  
株式会社

㉑ 代 理 人 弁理士 佐 野 忠

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

無金属フタロシアニン、その製造方法及び電子写真用感光体

## 2. 特許請求の範囲

(Ⅰ)  $CuK\alpha$ のX線に対するブラッグ角度が7.4、9.0、16.5、17.2、22.1、23.8、27.0および28.4度であってそれぞれにおいて-0.2度から+0.2度までの許容範囲を有する主要な回折ピークを有し、かつブラッグ角度が21度から25度であって-0.2度から+0.2度までの許容範囲を有する実質的に2本の回折ピークのみを有することを特徴とする無金属フタロシアニン。

(Ⅱ)  $\alpha$ 型無金属フタロシアニンを20~80℃でボールミルまたは振動ミルを用い乾式摩砕することにより製造することを特徴とする無金属フタロシアニンの製造方法。

(Ⅲ) 請求項1記載の無金属フタロシアニンを含有することを特徴とする電子写真用感光体。

## 3. 発明の詳細な説明

## (産業上の利用分野)

本発明は、無金属フタロシアニン、その製造方法及び電子写真用感光体に関するものであり、特に半導体レーザー光等の近赤外域の光に対して高い感度を有する感光体に関するものである。

## (従来の技術)

光導電性物質を感光材料として用いる電子写真用感光体においては、従来、セレン、碲化カドミウム、酸化亜鉛等の無機系光導電性物質が使用されてきた。しかしこれらの材料は一般に加工性に劣り、また毒性が強く、その廃棄に関して問題を持っている材料もある。

このような無機系材料の欠点を改善するため、有機化合物を光導電性物質として用いた電子写真用感光体の研究が広範に行われており、無毒性、易加工性、軽量、可塑性等の利点を生かして実用化されている。

一方、近年情報処理の高度化、高速化に伴い、コンピュータの出力端末として半導体レーザーを光源としたノンインパクトページプリンター、

(4)

## 特開平2-233769 (2)

いわゆるレーザービームプリンターの開発が活発に行われている。また、複写機に関してもデジタル化への動きが活発である。これらの機器の感光体に用いられる光導電性物質は、半導体レーザーの発振波長に感度を有することはもちろん、その前後の波長域においてフラットな分光感度特性を示し、半導体レーザーの発振波長の温度依存性に十分対応できることが要求される。また光導電性物質の電子写真特性だけでなく、一定水準の性能のものが安定して作られることも実用化の面では重要である。

これらの用途に用いられる有機系光導電性物質としてはビスアゾおよびトリシアゾ系化合物、フタロシアニン系化合物、アズレニウム塩系化合物、スクアリリウム塩系化合物等が知られている。なかでもフタロシアニン系化合物は、比較的合成が容易であること、アゾ結合のように光化学反応を受けやすい部分がなく、優れた耐光性が期待できること等により幅広く研究されている。

フタロシアニンには熱力学的に最も安定な $\beta$ 型

線に対するブラッグ角度が7.5、9.1、16.7、17.3および22.3度に回折ピークを有する。X型無金属フタロシアニンは $\alpha$ 型無金属フタロシアニンを乾式摩砕することにより製造され、 $\tau$ 型無金属フタロシアニンより製造方法は容易であるが、製品の安定性の面で必ずしも十分ではない。

フタロシアニン化合物は円盤状の分子が柱状に積み重なった結晶構造をしており、分子間の間隔、積み重なり方向、積み重なり軸方向の長さ、隣接柱状構造との間隔等が導電性に重要な影響を与え、感光体として使用したときの特性に著しい変化を生じる。これらの要因の相違はX線回折パターンの相違として現れる。X型無金属フタロシアニンについても、USP3357989号明細書記載のX型無金属フタロシアニンとは晶癖が異なり、異なるX線回折スペクトルを示すものがいくつか知られている。例えば特開昭60-243089号公報および特開昭61-115085号公報には高純度の $\alpha$ 型無金属フタロシアニンから製造されたX型無金属フタロシアニンが、また特開昭62-47054号公報にはテトラ

と不安定な $\alpha$ 型との間に数多くの準安定状態が存在する。これらのなかで光導電性を示すものとして、USP3357989号明細書記載のX型無金属フタロシアニン、特開昭58-182639号公報記載の $\tau$ 型無金属フタロシアニンを挙げるができる。

(発明が解決しようとする問題点)

$\tau$ 型無金属フタロシアニンは第2図に示すようにCuK $\alpha$ のX線に対するブラッグ角度が7.6、9.2、16.8、17.4、20.4および20.9度に回折ピークを有する。その製造方法は $\alpha$ 型無金属フタロシアニンを食塩等の摩砕助剤およびエチレンジグリコール等の不活性有機溶剤とともに50～180℃、好ましくは60～130℃で5～20時間湿式混練するというものであり、後処理工程を付加して摩砕助剤等を除去する必要があるが、工程が煩雑であるだけでなく、品質にバラツキが生じ易く、これをキャリア発生物質として使用した感光体の電子写真特性の安定性が不十分である。

一方、USP3357989号明細書記載のX型無金属フタロシアニンは第3図に示すようにCuK $\alpha$ のX

ヒドロフラン等の非極性有機溶剤で処理されたX型無金属フタロシアニンが記載されている。これらは第4図および第5図に示すように、USP3357989号明細書記載のX型無金属フタロシアニンとはX線回折スペクトルが異なるだけでなく、キャリア発生物質としての特性も異なっている。

しかし、特開昭60-243089号公報および特開昭61-115085号公報記載のものは比較的電子写真特性に優れ、品質も安定しているが、製造工程が極めて煩雑であって実用性に乏しく、また、特開昭62-47054号公報に記載されたものは品質の安定性は良好であるが、X線回折ピークの半値幅が小さいことから明らかなように、溶剤処理により一次粒子が成長し、粒子径が大きくなっているため、キャリア発生物質として用いた場合には感光体の感度が低い。

(問題点を解決するための手段)

このような現状から、本発明者等はキャリア発生物質として優れた性能を有し、かつ品質にバラ

(5)

## 特開平2-233769 (3)

ツキがなく、製造容易なフタロシアニン系光導電性物質に関して鋭意研究をした結果、 $\text{CuK}\alpha$ のX線に対するブラッグ角度が7.4、9.0、16.5、17.2、22.1、23.8、27.0および28.4度であってそれぞれにおいて-0.2度から+0.2度までの許容範囲を有する主要な回折ピークを有し、かつブラッグ角度が21度から25度であって-0.2度から+0.2度までの許容範囲を有する実質的に2本の回折ピークのみを有する無金属フタロシアニンが、キャリア発生物質として優れた性能を有し、製造による製品のバラツキが少なく、製造容易であることを見だし、本発明を完成させるに至った。

即ち、本発明は半導体レーザーの発振波長域に高い感度を有し、かつ品質安定性のよい電子写真用感光体を提供するものである。

ここで、実質的に2本の回折ピークという表現における実質的とは、第1図に示されるような三角形のピークを有する場合のほか、ピークがブロード化し、台形状となっている場合や、当該範

囲内に微小ピークや明確な頂点を示さないショルダーピークが存在する場合も包含することを意味する。

本発明における無金属フタロシアニンは図1に示すように $\text{CuK}\alpha$ のX線に対するブラッグ角度が7.4、9.0、16.5、17.2、22.1、23.8、27.0および28.4度に主要な回折ピークを有するX線回折スペクトルを有する。この本発明の無金属フタロシアニンは、ブラッグ角度が7.6、9.2、16.8、17.4、20.4、20.9度に回折ピークを有する $\pi$ 型無金属フタロシアニンとはブラッグ角度20.4、20.9度に回折ピークを有さず、一方、ブラッグ角度22.1、23.8、27.0、28.4度の特徴的なピークを有する点で異なる。またブラッグ角度が7.5、9.1、16.7、17.3および22.3度に回折ピークを有するX型無金属フタロシアニンとはブラッグ角度23.8、27.0、28.4度の特徴的なピークを有する点で異なる。さらに特開昭60-243089号公報および特開昭61-115085号公報記載の無金属フタロシアニンならびに特開昭62-47054号公報記載の無金属

フタロシアニンがブラッグ角度21~25度の範囲に4本のピークを有するのに対し、本発明における無金属フタロシアニンは同一角度範囲内に実質的に2本のピークのみを有する点でこれらの無金属フタロシアニンとも異なる。

本発明における無金属フタロシアニンのIR吸収スペクトルは図6に示されるように700~760 $\text{cm}^{-1}$ の領域に732 $\text{cm}^{-1}$ が最も強い4本のピークを有し、同領域において、X型無金属フタロシアニンは746 $\text{cm}^{-1}$ に、 $\pi$ 型無金属フタロシアニンは751 $\text{cm}^{-1}$ に、特開昭62-47054号公報記載の無金属フタロシアニンは720 $\text{cm}^{-1}$ にそれぞれ最も強いピークを有するのと異なる。また特開昭62-47054号公報記載の無金属フタロシアニンとは1320~1340 $\text{cm}^{-1}$ の領域に2本のピークを有する点でも異なる。

本発明の無金属フタロシアニンは、 $\alpha$ 型無金属フタロシアニンを20~80で、好ましくは30~60でという、通常実施されるミリング条件より高温下において、ボールミルまたは振動ミルを用いて乾式摩砕することにより製造することがで

きる。このような高温下でのミリングは、ジャケット付きのミルを用いることにより達成できる。ジャケット付きミルを用いることが困難な、小型の製造装置の場合には、ミルの周囲の気温を高温に保つようにしても良い。この場合、周囲の気温を最低20で、平均30~40でに保つことが好ましい。このようにして製造された無金属フタロシアニンをを用いた感光体の感度特性等の性能にバラツキの少ないものが得られる。

本発明における電子写真用感光体では、キャリア発生物質として本発明の無金属フタロシアニンのほかに他のキャリア発生物質を併用してもよい。併用できるキャリア発生物質としては、例えば $\alpha$ 型、 $\beta$ 型、 $\pi$ 型、 $\pi'$ 型、 $\pi''$ 型、 $\pi'''$ 型、 $\pi''''$ 型の無金属フタロシアニン、上記特開昭60-243089号公報、特開昭61-115085号公報、特開昭62-47054号公報記載の無金属フタロシアニン、銅、チタン、インジウム、マンガン、アルミニウム、マグネシウム、スズ等の中心金属を有するフタロシアニン化合物、ビスアゾおよびトリアゾ系化

(6)

## 特開平2-233769 (4)

合物、アントラキノン系化合物、ペリレン系化合物、ペリノン系化合物、多環式キノン系化合物、ジオキサジン系化合物、キナクリドン系化合物、アズレニウム塩系化合物、スクアリリウム塩系化合物、ピロピロール系化合物、等を挙げることができる。

本発明の電子写真用感光体の感光層を構成するためには、上記キャリア発生物質を樹脂バインダー中に分散し、得られた塗布液を、既に公知の種々の導電性支持基体上に塗布後、乾燥して製膜すればよい。バインダーとしては製膜性を有する物質であれば任意のものが使用できるが、誘電率が高く、電気絶縁性のよい高分子重合体が特に好ましい。高分子重合体の例としてはポリエステル樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリビニルブチラル樹脂、ポリビニルカルバゾール樹脂、ポリスチレン樹脂、ポリ酢酸ビニル樹脂、ポリ塩化ビニル樹脂、ポリ塩化ビニリデン樹脂、ポリフッ化ビニリデン樹脂、アクリル樹脂、メタクリル樹脂、シリコン樹脂、アルキッド樹脂、メラミン-アル

キッド樹脂、メラミン樹脂、フェノール樹脂、ポリアミド樹脂、ポリウレタン樹脂、スチレン-ブタジエン共重合体、スチレン-無水マレイン酸共重合体、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体、塩化ビニル-酢酸ビニル-無水マレイン酸共重合体、等を挙げることができる。

また塗布液を調整する際に使用できる溶剤の例としてはトルエン、キシレン、ミネラルスピリット等の炭化水素類、アセトン、メチルエチルケトン、メチルブチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン類、ジクロロメタン、ジクロロエタン、トリクロロエタン、トリクロロエチレン、クロロベンゼン等のハロゲン化炭化水素類、テトラヒドロフラン、ジオキサン、モノグライム、ジグライム、アニソール等のエーテル類、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、ブチルセロソルブ、シクロヘキサノール等のアルコール類、酢酸エチル、酢酸プロピル、酢酸ブチル、セロソルブアセテート、ブチルセロソル

ブアセテート等のエステル類、ジメチルホルムアミド、N-メチルピロリドン等のアミド類、水、等を挙げることができ、さらにこれらの溶剤2種以上の混合物も用いることができる。

塗布液は、上記のキャリア発生物質、バインダー、溶剤をボールミル、ビーズミル、ペイントシェーカー、サンドグライNDER、アトライター、ディスペンサー、ホモミキサー、等の分散手段により分散することで調製できる。

感光体の感光層の形成は上記塗布液をスピンコーター、アプリケーター、バーコーター、ドクターブレード、ロールコーター、スプレーコーター、ディッピング、等の手段を用いて導電性支持基体上に展開することで行うことができる。

本発明の電子写真用感光体の構造としては、単層型構造およびキャリア発生機能とキャリア輸送機能を別の層に受け持たせた積層型構造のいずれも用いることができる。さらに上記の層のほかに導電性支持基体上に中間層を設け、また最上部に表面保護層を設けることもできる。単層型構造の

感光体は正帯電用感光体として用いるのが好ましく、積層型構造の感光体はキャリア発生層とキャリア輸送層の位置関係により、正帯電用感光体としても負帯電用感光体としても使用できる。

本発明の機能分離型電子写真用感光体において使用できるキャリア輸送物質としてはヒドラゾン系化合物、オキサゾール系化合物、オキサジアゾール系化合物、オキサチアゾール系化合物、チアゾール系化合物、チアジアゾール系化合物、トリアゾール系化合物、スチリル・スチルベン系化合物、ピラゾリン系化合物、トリアリールアミン系化合物、ジベンジルアミン系化合物、トリアリールメタン系化合物、アジン系化合物、イミダゾール系化合物、イミダゾリジン系化合物、ジシアノメチレン系化合物等を挙げることができる。またこれらの化合物のうち、芳香族環を有するものについては、当該部分がベンゾ類縁体等の縮合多環構造をしていてもよい。

さらに、本発明の電子写真用感光体においては、感度の向上、残留電位の低減等を目的に、電子受

(7)

## 特開平2-233769 (5)

容性物質を存在させることもできる。電子受容性物質の例としては、コハク酸、マレイン酸、安息香酸、フタル酸、トリメリット酸、ピロメリット酸、メリット酸、およびこれらの酸無水物、ならびにこれらのカルボン酸および酸無水物のハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基等、電子吸引性置換基による置換誘導体、ニトロベンゼンおよびその置換誘導体、ベンゾキノンおよびその置換誘導体、ナフトキノンおよびその置換誘導体、アントラキノンおよびその置換誘導体、フルオレンおよびその置換誘導体、サリチル酸およびその置換誘導体、テトラシアノエチレン、テトラシアノキノジメタン、その他の電子親和力の大きい化合物を挙げることができる。電子受容性物質の添加量としては、キャリア発生物質100重量部に対し、0.01~100重量部、特に0.1~20重量部が好ましい。

本発明の無金属フタロシアニンをを用いた感光体は、白色光に対してのみならず、近赤外域の光に対しても感度が良いことが確かめられた。具体的には以下の実施例で説明する。

無金属フタロシアニン290部を得た。この無金属フタロシアニンのX線回折図は第3図、赤外吸収スペクトルは第6図(a)の通りであり、USP 3357989号明細書記載のX型無金属フタロシアニンであった。

比較例2(従来の無金属フタロシアニンの製造)  
2000gアルミナ製ボールに、直径10mmのアルミナボール1700部、比較例1で得られたX型無金属フタロシアニン120部、およびテトラヒドロフラン300部を仕込み、常温下、約80回転で24時間処理した。内容物を排出し、ボールをふるい分けしたのち、濾過し、少量のテトラヒドロフランで洗浄後、乾燥して無金属フタロシアニン110部を得た。この無金属フタロシアニンのX線回折図は第5図、赤外吸収スペクトルは第6図(b)の通りであり、特開昭62-47054号公報記載の無金属フタロシアニンであった。

## 実施例2(感光体の製造及び試験)

1000gガラス製ボットに実施例1により製造された無金属フタロシアニン1部、マレイン酸

## (実施例)

以下、実施例により本発明をさらに詳細に説明する。なお、「部」は重量部を意味する。

## 実施例1(無金属フタロシアニンの製造)

$\beta$ 型無金属フタロシアニンを公知の方法によりアシッドベースティングし、 $\alpha$ 型無金属フタロシアニンを得た。5000gアルミナ製ボールミルに、直径10mmのアルミナボール5000部、上記で得た $\alpha$ 型無金属フタロシアニン300部を仕込み、約100回転で150時間摩砕した。この間ボールミルの周囲の気温を最低32℃、平均40℃に保った。摩砕終了後、内容物を排出し、ふるい分けして本発明における無金属フタロシアニン290部を得た。

この無金属フタロシアニンのX線回折図は第1図、赤外吸収スペクトルは第6図(a)の通りであった。

## 比較例1(X型無金属フタロシアニンの製造)

ボールミルの周囲の気温を常温(最低12℃、平均18℃)にした以外は実施例1と同様にして

変性塩化ビニル酢酸ビニル共重合樹脂(商品名エスレックスM 積水化学社製)1部、メチルエチルケトン20部、トルエン7部、および直径3mmのガラスビーズ40部を仕込み、ペイントコンディショナーにて2時間振盪、分散し、キャリア発生層塗布液を調製した。一方、ポリカーボネート樹脂(商品名バンライトL-1250 帝人化成社製)1部、p-ジエチルアミノベンズアルデヒドジフェニルヒドラゾン(商品名A. B. P. H. 亜南香料社製)1部をテトラヒドロフラン10部に溶解し、キャリア輸送層塗布液を調製した。

アルミニウムを蒸着したPETフィルム上に、キャリア発生層塗布液を乾燥膜厚が約0.5 $\mu$ となるようにバーコーターにて塗布し、乾燥してキャリア発生層を形成した。続いてキャリア輸送層塗布液を乾燥膜厚が約2.0 $\mu$ となるようにバーコーターにて塗布し、乾燥してキャリア輸送層を形成し、電子写真感光体を作製した。

得られた感光体を、静電複写紙試験装置EPA-8100(川口電機製作所製)を用いて電子写真特性

(8)

## 特開平2-233769 (6)

を測定した。測定は、 $-7\text{ kV}$ のコロナ放電を3秒間行って表面を負帯電させ、5秒間暗所に放置したのち、タングステン光源を用い、モノクロメータを通して得た $780\text{ nm}$ の光を照射し、表面電位が半分になるのに要する照射エネルギー量、いわゆる半減露光量を求める、というサイクルで行った。本実施例における電子写真感光体の特性は、初期表面電位が $-780\text{ V}$ 、5秒間の暗減後の表面電位が $-678\text{ V}$ （電荷保持率87%）、半減露光量 $5.0\text{ erg/cm}^2$ であった。

実施例1に従って10回無金属フタロシアニンを製造し、それぞれについて上記と同様にして感光体を作製し、電子写真特性を測定した結果、初期表面電位の標準偏差は7、半減露光量の標準偏差は0.15であった。

## 実施例3（感光体の製造及び試験）

キャリア輸送物質としてA、B、P、Hに代え、1-フェニル-3-(p-ジエチルアミノステリル)-5-(p-ジエチルアミノフェニル)-2-ピラゾリン（商品名ASPP亜南香料社製）を用い

無フタロシアニンを10回製造し、それぞれについて電子写真感光体を作製し、電子写真特性を測定した結果、初期表面電位の標準偏差は18、半減露光量の標準偏差は0.17であり、実施例1により製造された無金属フタロシアニンを用いて作製された電子写真感光体より変動が大きかった。

## 比較例4（感光体の製造及び試験）

キャリア発生物質として、実施例1により製造された無金属フタロシアニンに代え、比較例2により製造された従来の無金属フタロシアニンを用いた以外は実施例2と同様にして電子写真感光体を作製した。電子写真特性を測定したところ、初期表面電位 $-800\text{ V}$ 、電荷保持率87%、半減露光量 $8.6\text{ erg/cm}^2$ であった。

## 実施例5（感光体の製造及び試験）

100mm $\times$ 4mmガラス製ポットに実施例1により製造された無金属フタロシアニン1部、ポリエステル樹脂（商品名バイロン200 東洋紡社製）6部、テトラヒドロフラン30部、直径3mmのガラスビーズ40部を仕込み、ペイントコンディショ

ナ以外に実施例1と同様にして電子写真感光体を作製した。電子写真特性を測定したところ、初期表面電位 $-780\text{ V}$ 、電荷保持率88%、半減露光量 $5.6\text{ erg/cm}^2$ であった。

## 実施例4（感光体の製造及び試験）

キャリア輸送物質としてA、B、P、Hに代え、2,5-ビス(4'-ジエチルアミノフェニル)-1,3,4-オキサジアゾール（亜南香料社製）を用いた以外は実施例1と同様にして電子写真感光体を作製した。電子写真特性を測定したところ、初期表面電位 $-740\text{ V}$ 、電荷保持率87%、半減露光量 $5.4\text{ erg/cm}^2$ であった。

## 比較例3（感光体の製造及び試験）

キャリア発生物質として、実施例1により製造された無金属フタロシアニンに代え、比較例1により製造されたX型無金属フタロシアニンを用いた以外は実施例2と同様にして電子写真感光体を作製した。電子写真特性を測定したところ、初期表面電位 $-750\text{ V}$ 、電荷保持率84%、半減露光量 $5.8\text{ erg/cm}^2$ であった。また比較例1の無金

ナーにて2時間振盪、分散し、感光体塗布液を調製した。アルミニウムを蒸着したPETフィルム上に、感光体塗布液を乾燥膜厚が約 $20\text{ }\mu\text{m}$ となるようにバーコーターにて塗布し、乾燥して感光体を作製した。

得られた感光体を、静電複写紙試験装置EPA-8100（川口電機製作所製）を用いて電子写真特性を測定した。測定は、 $+5.5\text{ kV}$ のコロナ放電を3秒間行って表面を正帯電させ、5秒間暗所に放置したのち、タングステン光源からの白色光を照射し、表面電位が半分になるのに要する照射エネルギー量、いわゆる半減露光量を求める、というサイクルで行った。本実施例における電子写真感光体の特性は、初期表面電位が $+360\text{ V}$ 、5秒間の暗減後の表面電位が $+349\text{ V}$ （電荷保持率97%）、半減露光量 $2.1\text{ lux}\cdot\text{sec}$ であった。

## 比較例5（感光体の製造及び試験）

キャリア発生物質として、実施例1により製造された無金属フタロシアニンに代え、比較例2により製造された無金属フタロシアニンを用いた以

(9)

## 特開平2-233769 (7)

外は実施例5と同様にして電子写真感光体を作製した。電子写真特性を測定したところ、初期表面電位+350V、電荷保持率96%、半減露光量3.9 lux・secであった。

## (発明の効果)

以上説明したように、本発明による無金属フタロシアニンを用いた場合には、白色光に対してのみならず、長波長の光、特に半導体レーザーの発振波長域において高い感度を有する電子写真感光体を製造することができる。さらに、本発明の無金属フタロシアニンは、キャリア発生物質としての感度に優れ、その性能の製造ロットによるバラツキが少なく、製造も容易であり、性能の製造安定性がきわめて優れており、これを用いて製造された電子写真感光体の特性が優れるのみならず、安定しているという、従来のものにはない顕著な効果を有する。

## 4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明の無金属フタロシアニンのX線回折図、第2図はπ型無金属フタロシアニンのX

線回折図、第3図はX型無金属フタロシアニンのX線回折図、第4図は特開昭60-243089号公報記載の無金属フタロシアニンのX線回折図、第5図は特開昭62-47054号公報記載の無金属フタロシアニンのX線回折図である。第6図は本発明に使用される無金属フタロシアニン(a)、X型無金属フタロシアニン(b)、および特開昭62-47054号公報記載の無金属フタロシアニン(c)の赤外吸収スペクトルである。

平成1年3月8日



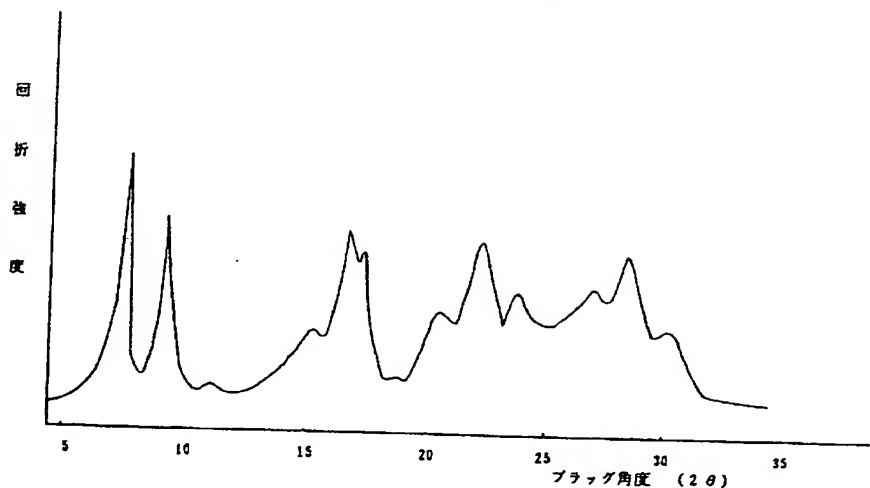
特許出願人 大日本インキ化学工業株式会社

代理人 弁理士

佐野



第1図

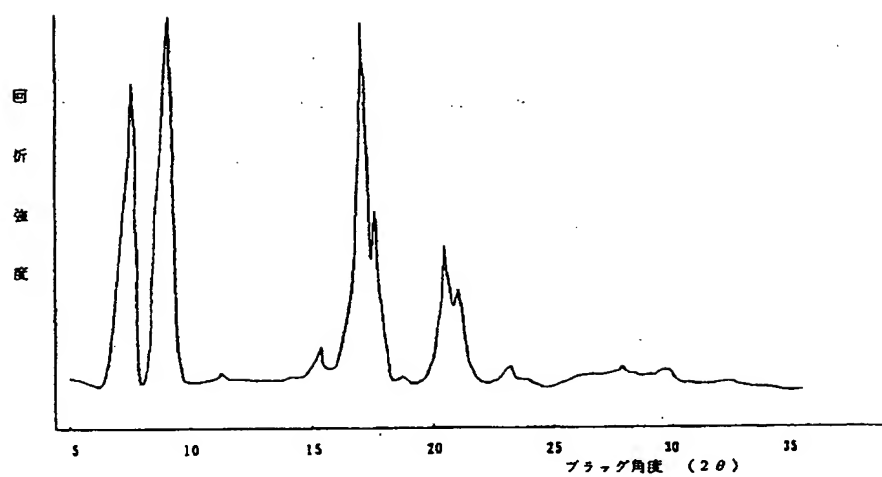




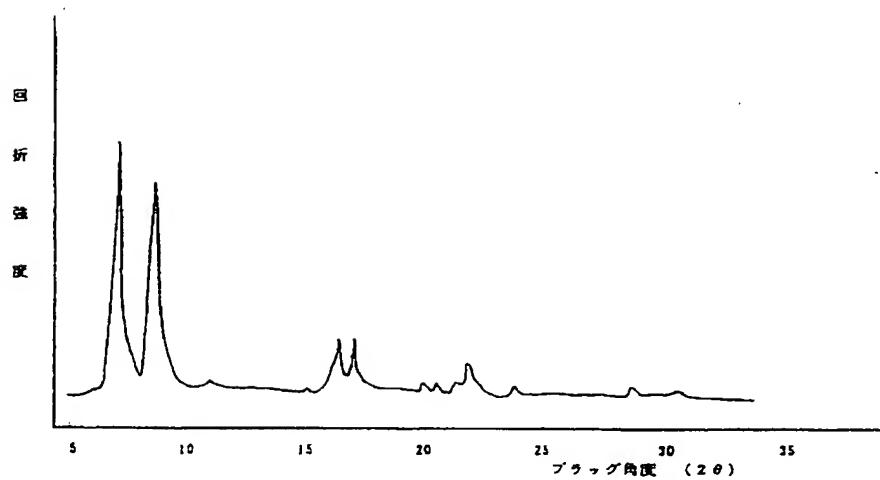
(10)

特開平2-233769 (8)

第 2 図



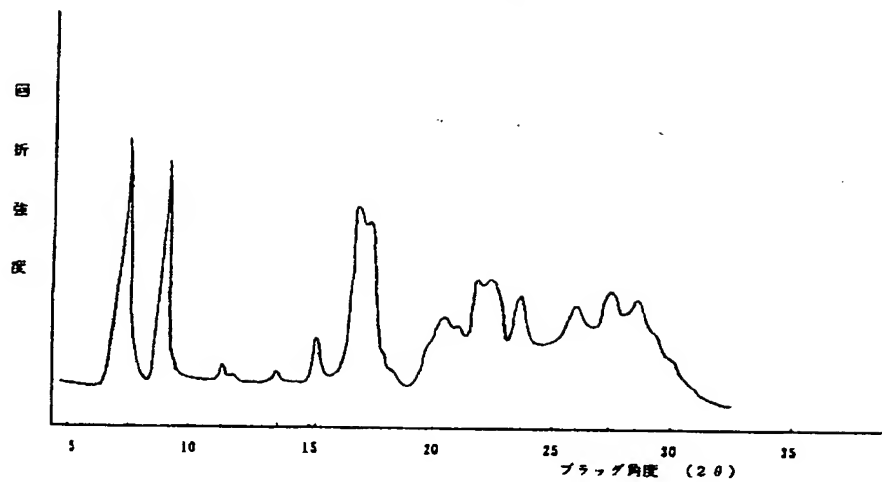
第 3 図



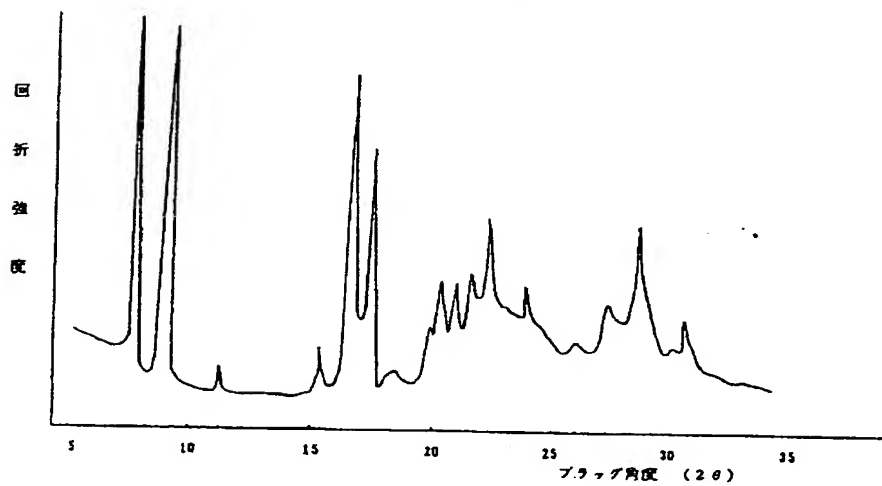
(11)

特開平2-233769 (9)

第 4 図



第 5 図



(12)

特開平2-233769 (10)

手続補正書

平成1年7月14日

特許庁長官 吉田 文 殿

## 1. 事件の表示

平成1年特許願第53896号

## 2. 発明の名称

無金属フタロシアニン、その製造方法及び電子写真用感光体

## 3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

東京都板橋区坂下3丁目35番53号

大日本インキ化学工業株式会社

代表者 川村 茂 邦

## 4. 代理人 ⑩105

東京都港区西新橋2丁目2番10号三喜ビル

(8111) 弁理士 佐野 忠

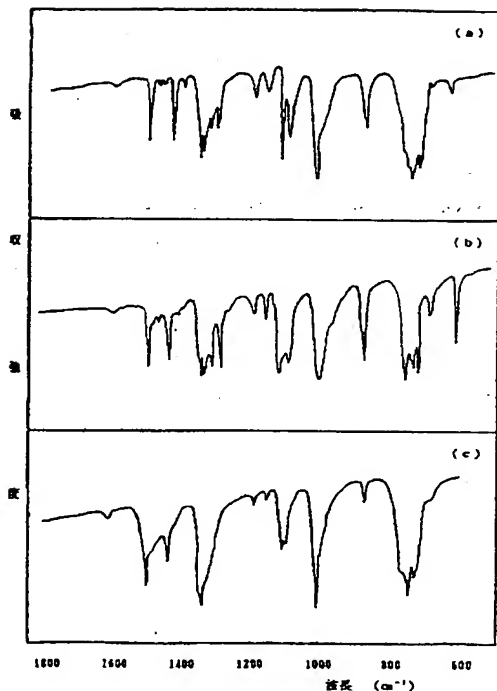
電話番号 東京(501)2872

## 5. 補正命令の日付(自発)

## 6. 補正の対象



第6図



「明細書の特許請求の範囲の欄」

「明細書の発明の詳細な説明の欄」

## 7. 補正の内容

(1) 明細書第1頁第5行ないし第19行の「2. 特許請求の範囲」を別紙の通り訂正する。

(2) 明細書第7頁第3行ないし第8行に、「ブラッグ角度・・・実質的に」とあるを、「ブラッグ角度(許容範囲 $\pm 0.2$ 度)が7.4、9.0、16.5、17.2、22.1、23.8、27.0および28.4度に主要な回折ピークを有し、かつブラッグ角度(許容範囲 $\pm 0.2$ 度)が21度から25度の範囲に実質的に」と訂正する。

## 2. 特許請求の範囲

(1) Cu K $\alpha$ のX線に対するブラッグ角度(許容範囲 $\pm 0.2$ 度)が7.4、9.0、16.5、17.2、22.1、23.8、27.0および28.4度に主要な回折ピークを有し、かつブラッグ角度(許容範囲 $\pm 0.2$ 度)が21度から25度の範囲に実質的に2本の回折ピークのみを有することを特徴とする無金属フタロシアニン。

(2)  $\alpha$ 型無金属フタロシアニンを20~80℃でボールミルまたは振動ミルを用い乾式摩砕することにより製造することを特徴とする無金属フタロシアニンの製造方法。

(3) 請求項1記載の無金属フタロシアニンを含有することを特徴とする電子写真用感光体。

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**